

14.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月15日

出願番号
Application Number: 特願2003-355568
[ST. 10/C]: [JP2003-355568]

出願人
Applicant(s): 三菱樹脂株式会社

REC'D 02 DEC 2004

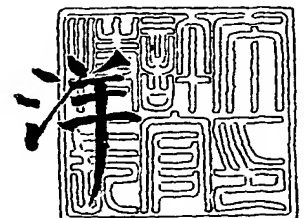
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P031015T
【提出日】 平成15年10月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/04
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
 【氏名】 田中 一也
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社平塚工場内
 【氏名】 加藤 幸男
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
 【氏名】 高木 潤
【特許出願人】
 【識別番号】 000006172
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
 【代表者】 神尾 章
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 022644
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

乳酸系樹脂 (A)、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物 (B)、および、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体 (C) からなる混合物で、(A)、(B)、(C) の合計中に占める (B) の割合が 15～40 質量%、(C) の割合が 10～40 質量%であることを特徴とする射出成形体。

【請求項 2】

請求項 1 記載の金属水酸化物が水酸化アルミニウムであることを特徴とする射出成形体。

【請求項 3】

請求項 1、2 記載の金属水酸化物の平均粒径が 0.1～5 μm であることを特徴とする射出成形体。

【請求項 4】

請求項 1～3 記載の射出成形体を形成する樹脂組成物 100 質量部に対して、カルボジイミド化合物を 0.5～10 質量部配合してなる射出成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性射出成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた難燃性、耐衝撃性、および、耐熱性を有する射出成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プラスチックは今や生活と産業のあらゆる分野に浸透しており、全世界の年間生産量は約1億トンにも達している。その大半は使用後廃棄されており、これが地球環境を乱す原因の一つとして認識されてきた。そのため、枯渇性資源の有効活用が近年重要視され、再生可能資源の利用が重要な課題となっている。現在、その解決策として最も注目されているが植物原料プラスチックの利用である。植物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用し、プラスチック製造時における枯渇性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている。

【0003】

植物原料プラスチックの中でも特に、乳酸系樹脂は澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、かつ、透明性・剛性・耐熱性等が優れていることから、ポリスチレンやABSの代替材料として、家電、OA機器、自動車部品などの射出成形分野において注目されている。

【0004】

家電、OA機器、自動車部品などの用途には火災防止のため難燃性が要求されているが、ポリスチレン、ABSは燃焼しやすいので、主としてハロゲン系、特に臭素系難燃剤が使用されてきた。しかし、ハロゲン系難燃剤からは燃焼時にダイオキシン類のような有害ガスが発生する場合があります、廃棄物焼却処理やサーマルリサイクルの際の安全性には課題がある。ハロゲン代替難燃剤として、リン化合物が上げられるが、安全性や環境調和性がない。不十分で、更に成形性や耐熱性等の実用面に悪影響を与えるものがある。このため、非ハロゲン、リン系難燃剤への代替化が進行しつつある。そこで、分解時に有害ガスを発生することのない環境調和型難燃剤として、金属水酸化物が注目されている。

【0005】

乳酸系樹脂もポリスチレン、ABSと同様に燃焼しやすい材料であるため、難燃剤を配合する必要があるが、金属水酸化物を配合すると、金属水酸化物中のアルカリイオンによって樹脂混練時に分解し、分子量、および機械強度の低下を生じる。加えて、金属水酸化物によって難燃性を付与しようとする場合、多量に配合する必要があるためさらなる機械物性の低下を生じる。

【0006】

例えば特許文献1には、生分解性プラスチック原料よりなるペレットに水酸化アルミニウム、あるいは、水酸化マグネシウムを30wt%～50wt%配合することにより難燃性を付与する手法が開示されているが、かかる公報に記載されている手法では金属水酸化物を配合することにより難燃性を付与することは可能であるが、金属水酸化物が破壊の開始点になるため、耐衝撃性に劣り実用上問題を生じる。

【0007】

同様に、特許文献2、3には生分解性を有する有機高分子化合物に難燃系添加剤を配合することにより難燃性を付与する手法が開示されているが、耐衝撃性は十分でなく、実施可能な技術とはいえない。

【0008】

また、耐衝撃性付与の手段として、例えば特許文献4には乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート、および、ポリブチレンサクシネート/アジペート共重合体などを配合する手法が開示されているが、金属水酸化物を配合した系において耐衝撃性を改良するためには、これらの脂肪族ポリエステルを多量に配合する必要がある。

り、それに起因する射出成形体の軟質化（弾性率低下）、および、耐熱性の低下を生じるため、耐熱性を必要とされる用途に使用することは困難である。さらに、これらの脂肪族ポリエステルが燃焼の起点となり難燃性を著しく損なう。

【0009】

さらに、特許文献5には、生分解性難燃剤と生分解性を有する有機高分子化合物からなる難燃性生分解性樹脂組成物が開示されているが、かかる発明において提供される樹脂組成物の難燃性はUL94の基準においてHBを満足するものであり、家電、自動車用途等で広く用いるには難燃性は不十分である。

【0010】

特許文献6には、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質を難燃剤として配合する手法が開示されているが、耐衝撃性に関しての記載はなく、耐衝撃性の乏しいポリ乳酸を主原料とする材料を家電、自動車等の用途に使用するには十分な技術ではない。

【0011】

【特許文献1】 特開平8-252823

【特許文献2】 特開2003-192925

【特許文献3】 特開2003-192929

【特許文献4】 特開平10-87976

【特許文献5】 特開2003-213149

【特許文献6】 特開2003-192921

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

このように従来の技術においては、生分解性樹脂（例えば、乳酸系樹脂）に金属水酸化物、あるいは、その他の難燃剤を配合することにより難燃性を付与する方法では、難燃性は向上するものの、機械強度（特に耐衝撃性、耐熱性）の著しい低下を生じるため、難燃性、耐衝撃性、および、耐熱性の全てを兼ね備えた射出成形体を提供することは非常に困難であった。

【0013】

そこで本発明は、乳酸系樹脂にシランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物を難燃剤として配合してなる射出成形体であり、かかる射出成形体に乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することで優れた難燃性と共に、耐衝撃性、耐熱性を兼ね備えた難燃性射出成形体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。

本発明は、乳酸系樹脂（A）、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物（B）、および、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体（C）からなる混合物で、（A）、（B）、（C）の合計中に占める（B）の割合が15～40質量%、（C）の割合が10～40質量%であることを特徴とする射出成形体を提供する。

【0015】

シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物として水酸化アルミニウムを使用することを提案する。水酸化アルミニウムは他の金属水酸化物と比較してコスト面で優れ、また、より低温で高い吸熱反応を生じるため乳酸系樹脂の難燃化に適した難燃剤である。

【0016】

本発明はさらに、平均粒径が0.1～5 μ mである金属水酸化物を配合することを提案する。平均粒径が0.1～5 μ mである金属水酸化物を配合することで、耐衝撃性の低下を最小限に抑えつつ難燃性を付与することができる。

【0017】

本発明はさらに、射出成形体を形成する樹脂組成物100質量部に対して、カルボジイミド化合物を0.5~10質量部配合することを提案する。カルボジイミド化合物を配合することで、乳酸系樹脂の耐久性をさらに向上させることができ、高い耐久性が必要とされる用途へ使用することが可能となる。

【発明の効果】

【0018】

このように、乳酸系樹脂とシランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物に乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することにより、難燃性、耐熱性を損なうことなく耐衝撃性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0020】

【乳酸系樹脂】

本発明に用いる乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-乳酸)やこれらの混合体をいい、さらには、 α -ヒドロキシカルボン酸やジオール/ジカルボン酸との共重合体であってもよい。しかし、この時、乳酸系樹脂のDL構成が、L体:D体=100:0~90:10、もしくは、L体:D体=0:100~10:90であることが好ましく、L体:D体=99.5:0.5~94:6、もしくは、L体:D体=0.5:99.5~6:94であることがより好ましい。かかる範囲外では、部品の耐熱性が得られにくく、用途が制限されることがある。乳酸系樹脂の代表的なものとしては、三井化学社製「レイシア」シリーズ、カーギル・ダウ社製「Nature Works」シリーズなどがあげられる。

【0021】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

【0022】

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

【0023】

さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、乳酸系樹脂の本質的な性質を損なわない範囲、すなわち、乳酸系樹脂成分を90wt%以上含有する範囲で、少量共重合成分としてテレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用できる。

【0024】

乳酸系樹脂に共重合される上記の他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ α -酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0025】

乳酸系樹脂に共重合される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。

【0026】

乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲としては、5万から40万、好ましくは10万から25万であり、この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣る。

【0027】

[シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物]

本発明に好適に用いられる金属水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物、酸化スズ水和物、プロゴバイトなどが挙げられる。この中でも、難燃効果、コストの面で水酸化アルミニウムを用いることが特に好ましい。

【0028】

上記金属水酸化物にはシランカップリング剤で表面処理を行うことが重要である。かかる表面処理を施すことによって機械強度の低下抑制、難燃性の向上、さらには、樹脂との混練時や射出成形体の成型時における分子量の低下を抑制することができる。シランカップリング剤の種類としては、エポキシシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、イソシアネートシランなどが挙げられるが、分散性、難燃性付与効果からエポキシシランを用いることが特に好ましい。

【0029】

また、上記金属水酸化物の平均粒径は0.1~5 μ mの範囲にあることが好ましく、0.5~3 μ mの範囲にあることがより好ましい。平均粒径がかかる範囲内にある金属水酸化物を配合することにより、機械強度の低下を最小限に抑制することが可能となる。

【0030】

さらに、上記金属水酸化物に加えて難燃助剤を配合することで、さらに難燃効率を向上させることができる。難燃助剤の具体的な例としては、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸銅、スルホン酸金属塩などの金属化合物、赤リン、高分子量リン酸エステル、フォスファゼン化合物などのリン化合物、メラミンシアヌレートなどの窒素化合物、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、フッ素シリコーンなどのシリコーン化合物、あるいは、硝酸アンモニウム等の硝酸化合物等があげられる。

【0031】

[乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体]

本発明における射出成形体の耐衝撃性を向上させるために、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することが重要である。乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することにより、難燃性を損なうことなく耐衝撃性を付与することができる。乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体中に占める乳酸系樹脂の割合としては、耐熱性の点から下限は10質量%、さらには20質量%であることがより好ましく、耐衝撃性付与効果の点から上限が80質量%、さらには70質量%であることがより好ましい。

【0032】

共重合体の構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体があげられ、何れの構造でもよいが、特に耐衝撃性改良効果、透明性の点からブロック共重合体、グラフト共重合体が好ましい。ランダム共重合体の具体例としては、三菱化学社製「GS-P1a」シリーズがあげられ、ブロック共重合体、または、グラフト共重合体の具体例としては、大日本インキ化学工業社製「プラメート」シリーズがあげられる。

【0033】

その製造方法に関しては特に限定されないが、ジオールとジカルボン酸を脱水縮合した

構造を持つポリエステル、または、ポリエーテルポリオールを、ラクチドと開環重合、あるいは、エステル交換反応させて得る方法や、ジオールとジカルボン酸を脱水縮合した構造を持つポリエステル、または、ポリエーテルポリオールを乳酸系樹脂と脱水・脱グリコール縮合や、エステル交換反応することによって得る方法があげられる。

【0034】

上記ジオール成分としては、特に限定されないが、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等の直鎖状ジオール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール等の分岐鎖状ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオールがあげられる。

【0035】

また、上記ジカルボン酸成分としては、特に限定はされないが、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸等の直鎖状ジカルボン酸、メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、2-エチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-エチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、2-エチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-エチルアジピン酸、メチルグルタル酸等の分岐状ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸、ビスフェノールA、ピフェノール等の芳香族ジカルボン酸があげられる。

【0036】

また、上記乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体は、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用いて所定の分子量に調整することが可能である。ただし、加工性、耐久性の面から乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体の重量平均分子量は5万～30万の範囲が好ましく、10万～25万の範囲がより好ましい。

【0037】

上記、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体の配合量としては、乳酸系樹脂(A)、シランカップリング処理を施された金属水酸化物(B)、および、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)の混合物中に占める(B)の割合は10～40質量%であることが好ましく、15～35質量%であることがより好ましい。かかる範囲を下回る場合、耐衝撃性の改良効果に乏しく、一方、かかる範囲を上回る場合、成形体の軟質化を生じ、耐熱性を損なうことがある。また、(A)、(B)、(C)の合計中に占める(C)の割合は15～40質量%であることが好ましく、20～30質量%であることがより好ましい。かかる範囲を下回る場合、十分な難燃性を付与することが出来ず、一方、かかる範囲を上回る場合、機械強度の著しい低下を生じることがある。

【0038】

[カルボジイミド化合物]

本発明に用いられる射出成形体に耐加水分解性を付与するために、本発明における射出成形体を形成する樹脂組成物100質量部に対して、カルボジイミド化合物を好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは1～5質量部配合することで耐久性を付与することができる。かかる範囲を下回る場合、耐久性を付与することが出来ず、また、かかる範囲を上回る場合、射出成形体の軟質化を生じ、耐熱性が低下することがある。

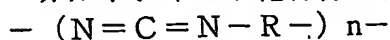
【0039】

また、本発明において添加するカルボジイミド化合物としては、芳香族カルボジイミド

化合物を配合することが好ましい。脂肪族カルボジイミド化合物でも耐加水分解性付与効果は十分であるが、芳香族カルボジイミドの方がより効果的に耐加水分解性を付与することができる。

【0040】

カルボジイミド化合物は、下記一般式の基本構造を有するものがあげられる。



(上記式において、 n は1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示す。これらのカルボジイミド化合物は、Rの部分が、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。)

通常 n は 1～50 の間で適宜決められる。

【0041】

具体的には、例えば、ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、および、これらの単量体があげられる。該カルボジイミド化合物は、単独、または、2種以上組み合わせて用いられる。

【0042】

また、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、染料などの添加剤を処方することができる。

【0043】

次に、本発明における射出成形体の成形方法について説明する。

上記乳酸系樹脂、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体、および、その他添加剤などの混合は、同一の射出成形機にそれぞれの原料を投入して行うことができる。射出成型機を用いて原料を直接混合して射出成形する方法、あるいは、ドライブレンドした原料を二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度射出成形機を用いて射出成形体を作成する方法がある。

【0044】

いずれの方法においても原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。本発明においては、例えば、乳酸系樹脂、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体、および、その他添加剤を十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成する。乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体と乳酸系樹脂との混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。実際には160～230℃の温度範囲が通常選択される。

【0045】

上記方法にて作成したペレットを十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行う。

【0046】

本発明の射出成形体は、特に限定され無いが代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法によって得ることができる。その他目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用する事もできる。

【0047】

射出成形装置は一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これら

に用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置及び原料乾燥装置等から構成される。成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるため、熔融樹脂温度を170℃～210℃の範囲で成形する事が好ましい。

【0048】

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）の冷却時間を短くする点から金型温度はできるだけ低温とする事が好ましい。一般的には15℃～55℃で、チラーを用いることも望ましい。しかし、後結晶化時の成形体の収縮及び反り、変形を抑える点ではこの範囲で高温とすることが有利である。

【0049】

また、射出成形によって得られる成形品にさらなる耐熱性を付与するために、成形時の金型内、または／および、金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが有効である。生産性の面から、射出成形体を形成する樹脂の結晶化速度が遅い場合は、金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが好ましく、結晶化速度が速い場合は、金型内で結晶化を行うことが好ましい。

【0050】

金型内で結晶化させる場合、加熱した金型内に熔融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持する。金型温度としては、80℃～130℃、好ましくは90℃～120℃、冷却時間としては、1～300秒、好ましくは5～30秒である。かかる温度、冷却時間にて金型内で結晶化処理を行うことで、本発明における射出成形体の耐熱性をさらに向上することができる。

【0051】

また、金型から成形体を取り出した後に結晶化させる場合、熱処理温度は、60～130℃の範囲が好ましく、70～90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃より低い場合、成形行程において結晶化が進行せず、130℃より高い場合は、成形体の冷却時において変形や収縮を生じる。加熱時間は組成、および熱処理温度によって適宜決められるが、例えば、70℃の場合は15分～5時間熱処理を行う。また、130℃の場合は10秒～30分熱処理を行う。結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型に射出成形し、金型内で結晶化させる方法や、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、あるいは、射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで結晶化させる方法があげられる。このとき、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

【0052】

上記結晶化処理の時間を短縮するために、結晶化促進剤を配合することができる。上記結晶化促進剤の具体例としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノトライト、セピオライト、ウイスキー、ガラス繊維、ガラスフレーク、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーンなどの無機系結晶化促進剤、あるいは、ソルビトール誘導体、オレフィン系ワックス、安息香酸塩、グリセリンなどの有機系結晶化促進剤が挙げられる。また、無機系結晶化促進剤と有機系結晶化促進剤を併用することも可能である。

【0053】

上記結晶化促進剤の配合量としては、本発明における射出成形体を形成する樹脂組成物100質量部に対して、0.1～5質量部配合することが好ましく、0.5～3質量部配合することがより好ましい。かかる範囲内で結晶化促進剤を配合することにより、耐衝撃性を損ねることなく結晶化速度の促進効果を付与することが可能である。これにより、金型内での速やかな結晶化が可能となり、成形サイクルを延長することなく耐熱性に優れた射出成形体を形成することができる。また、金型外で結晶化処理を行う場合においても、

熱処理時間の大幅な短縮が可能となる。

【0054】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す結果は以下の方法で評価を行った。

【0055】

(1) 難燃性

長さ135mm×幅13mm×厚さ3mmの試験片を用いて、Underwriters Laboratories社の安全標準UL94垂直燃焼試験の手順に基づき、n=5にて燃焼試験を実施した。各試験片における1回目、2回目の接炎時における残炎時間($t_1 + t_2$)の5本の試験片の合計時間をTとした。Tが250秒以内のものをV-2規格合格とした。

【0056】

(2) 耐衝撃性

JISK-7110に基づいて2号A試験片(ノッチ付き、L64mm×W12.7mm×t4mm)を作成し、東洋精機製作所製JISL-Dを用いて23℃におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。アイゾット衝撃強度は、5kJ/m²以上を合格とした。

【0057】

(3) 耐熱性

JISK-7191に基づいてL120mm×W11mm×t3mmの試験片を作成し、東洋精器社製S-3Mを用いて荷重たわみ温度(HDT)の測定を行った。測定は、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力1.80MPaの条件で行った。荷重たわみ温度が50℃以上を合格とした。

【0058】

(4) 耐久性

85℃、80%RHの条件で湿熱試験を行い、100時間経過後の分子量保持率を以下の式により算出した。

$$\text{分子量保持率(\%)} = (\text{湿熱試験後の重量平均分子量} / \text{湿熱試験前の重量平均分子量}) \times 100$$

分子量保持率は、70%以上を実用基準とした。これは、70%を下回るあたりから急激に強度の劣化が進行するためである。

【0059】

なお、重量平均分子量の測定は、以下の方法で行った。

東ソー株式会社製HLC-8120GPCを用いて、溶媒クロロホルム、溶液濃度0.2wt/vol%、溶液注入量200μl、溶媒流速1.0ml/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の重量平均分子量を算出した。用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、670000、110000、35000、10000、4000、600である。

【0060】

(実施例1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製NatureWorks4032D(L-乳酸/D-乳酸=98.6/1.4、重量平均分子量:20万)、エポキシシランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物として、日本軽金属社製エポキシシランカップリング処理BF013ST(水酸化アルミニウム、平均粒径:1μm)、および、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体として、大日本インキ化学工業社製プラメートPD-150(ポリ乳酸とプロピレングリコール・セバシン酸の共重合体、ポリ乳酸:50モル%、プロピレングリコール:25モル%、セバシン酸:25モル%、重量平均分子量:10万)を用い、NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST、プラメートPD-150を質量比65:25:10の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mmφ小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械製射出成形機IS50E(ス

クリュー径 25 mm) を用い、L 200 mm W 3 mm × t 3、および、4 mm の板材を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

【0061】

- 1) 温度条件: シリンダー温度 (195℃) 金型温度 (20℃)
- 2) 射出条件: 射出圧力 (115 MPa) 保持圧力 (55 MPa)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数 (65 rpm) 背圧 (15 MPa)

【0062】

次に、射出成形体をペーキング試験装置 (大栄科学精器製作所製 DKS-5S) 内に静置し、70℃で2時間熱処理を行った。その後、上記射出成形によって得られた板材を用いて、燃焼性、耐衝撃性、および、耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0063】

(実施例2)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150 を質量比 55:25:20 の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

【0064】

(実施例3)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150 を質量比 45:25:30 の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

【0065】

(実施例4)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150 を質量比 65:15:20 の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

【0066】

(実施例5)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150 を質量比 45:35:20 の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

【0067】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A)	Nature Works 4032D	65	55	45	65	45
(B)	エポキシシランカップリング 処理BF-013ST	25	25	25	15	35
(C)	プラメート PD-150	10	20	30	20	20
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	耐衝撃性 (アイゾット強度:kJ/m ²)	8	11	23	16	7
	耐熱性 (荷重たわみ温度:°C)	57	55	53	55	56

【0068】

(比較例 1)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST、プラメートPD-150を質量比70:10:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

【0069】

(比較例 2)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理BF013STを質量比75:25の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

【0070】

(比較例 3)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST、プラメートPD-150を質量比70:25:5の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

【0071】

(比較例 4)

Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST、プラメートPD-150を質量比25:25:50の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

【0072】

(比較例 5)

金属水酸化物として日本軽金属社製ステアリン酸処理BF-013S（水酸化アルミニウム、平均粒径:1μm）を用い、Nature Works 4032D、ステアリン酸処理BF-013S、プラメートPD-150を質量比55:25:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

ブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0073】

(比較例 6)

乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体の代わりに、昭和高分子社製ピオノーレ 3003 (ポリ (ブチレンサクシネート/アジペート)、分子量 20 万) を用い、Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、ピオノーレ 3003 を質量比 55:25:20 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0074】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)	Nature Works 4032D	70	75	70	25	55	55
(B)	エポキシシランカップリング 処理 BF-013ST	10	25	25	25		25
	ステアリン酸処理 BF-013S					25	
(C)	プラメート PD-150	20		5	50	20	
	ピオノーレ 3003						20
難燃性 (UL94V)		規格外	V-2	V-2	V-2	規格外	規格外
耐衝撃性 (アイゾット強度: kJ/m ²)		20	1	3	35	7	3
耐熱性 (荷重たわみ温度: °C)		56	63	60	46	55	55

【0075】

(実施例 6)

カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製スタバクゾール I (ビス (ジプロピルフェニル) カルボジイミド) を用い、Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150、スタバクゾール I を質量比 55:25:20:2 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0076】

(実施例 7)

カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製スタバクゾール P (ポリカルボジイミド) を用い、Nature Works 4032D、エポキシシランカップリング処理 BF013ST、プラメート PD-150、スタバクゾール P を質量比 55:25:20:5 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作成、評価を行っ

た。結果を表3に示す。

【0077】

【表3】

		実施例 2	実施例 6	実施例 7
(A)	Nature Works 4032D	55	55	55
(B)	エポキシシランカップリング 処理BF-013ST	25	25	25
(C)	プラメート PD-150	20	20	20
	スタバクゾールI		2	
	スタバクゾールP			5
	耐久性 (分子量保持率: %)	5	95	94

【0078】

表1から明らかなように、実施例1～5の射出成形体は、UL94に基づく難燃性がV-2、アイゾット衝撃強度が 5 kJ/m^2 以上、荷重たわみ温度が 50°C 以上であり、難燃性、耐衝撃性、及び、耐熱性の全てにおいて優れていることが分かった。

【0079】

一方表2から明らかなように、比較例1、5の射出成形体は、耐衝撃性、耐熱性には優れるものの、難燃性は規格外であり、難燃性に劣るものであった。比較例2、3の射出成形体は難燃性、耐熱性には優れているものの、アイゾット衝撃強度が 5 kJ/m^2 未満であり、耐衝撃性に劣るものであった。比較例4の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性には優れるものの、荷重たわみ温度が 50°C 未満であり、耐熱性に劣るものであった。比較例6の射出成形体は耐熱性には優れているものの、難燃性は規格外、アイゾット衝撃強度が 5 kJ/m^2 未満であり、難燃性、耐衝撃性に劣ったものであった。このように、比較例1～6の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性、耐熱性の1つ以上において実用不可能なものであった。

【0080】

さらに、表3から明らかなように、本発明における射出成形体を形成する樹脂組成物にカルボジイミド化合物を配合することにより、耐久性を付与することができることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 難燃性に優れ、さらには、耐衝撃性、耐熱性に優れた射出成形体を提供せんとする。

【解決手段】 本発明は、乳酸系樹脂（A）、エポキシシランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物（B）、および、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体（C）からなる混合物で、（A）、（B）、（C）の合計中に占める（B）の割合が15～40質量%、（C）の割合が10～40質量%である射出成形体を製造することにより、UL94に基づくV-2規格を満たし、JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が5 kJ/m² 以上であり、JIS K 7191による荷重たわみ温度が50℃以上である射出成形体を得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 5 5 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 1 7 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱樹脂株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.